

Ⓐ

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

09 j, 3/14

C 09 d, 3/74

C 08 f, 29/42

Ⓔ

Deutsche Kl.: 22 i2, 3/14

22 g, 3/74

39 b4, 29/42

Ⓙ

Ⓚ

Ⓛ

Ⓜ

Ⓝ

Offenlegungsschrift 2 158 604

Aktenzeichen: P 21 58 604.9

Anmeldetag: 26. November 1971

Offenlegungstag: 30. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

Ⓟ

Unionspriorität

Ⓠ

Datum: —

Ⓡ

Land: —

Ⓢ

Aktenzeichen: —

Ⓣ

Bezeichnung:

Einkomponenten-Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel

Ⓤ

Zusatz zu: —

Ⓡ

Ausscheidung aus: —

Ⓢ

Anmelder:

U. V. A. Verwaltungsanstalt, Vaduz

Vertreter gem. § 16 PatG.

Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G. E. M., Dipl.-Ing.;
Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D. Dr.;
Patentanwälte, 6000 Frankfurt

Ⓣ

Als Erfinder benannt:

Herrmann, Fritz, 6535 Gau-Algesheim

DT 2158604

PATENTANWÄLTE

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. P. WIRTH · DIPL.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GUDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

2158604

Wd/ae

U.V.A.

Verwaltungsanstalt Vaduz

Liechtenstein

Einkomponenten-Polyvinylacetat-Leim

=====

oder Beschichtungsmittel

=====

309822/1138

Die Herstellung von Kunstharzdispersionen, die zu einem weitgehend wasserbeständigen Film mit geringer Quellbarkeit und geringer Wasseraufnahme austrocknen, ist bereits bekannt. Filme von guter Wasserbeständigkeit ergeben Produkte auf der Basis von Kondensationsharzen, wie z.B. Harnstoff-Formaldehyd, Melamin-Formaldehyd, Phenol und Resorcin. Letztere haben jedoch den Nachteil, daß sie in nicht modifizierter Form zu sehr spröden Filmen austrocknen.

Leime auf der Basis von herkömmlichen Polyvinylacetat-Dispersionen, die den letztgenannten Nachteil nicht aufweisen, haben andererseits für eine Reihe von Anwendungsgebieten, z.B. bei der Holzverleimung, wie sie im Fensterbau und ähnlichen Anwendungsgebieten vorkommt, keine genügende Wasserbeständigkeit.

Die anwendungstechnischen Nachteile dieser Leime hat man bisher dadurch zu beseitigen versucht, daß man die Polyvinylacetat-Dispersionsleime mit einem Härter abmischt, der vor der Verarbeitung zugegeben wird und den Leimen eine vorübergehende oder dauernde verbesserte Wasserbeständigkeit verleiht. Diese Maßnahme wiederum hat den Nachteil, daß die Mischung des Leimes mit Härter nur eine Topfzeit von einigen Stunden bis einigen Tagen hat.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines Einkomponenten-Polyvinylacetat-Leimes oder -beschichtungsmittels, das für alle Anwendungsgebiete besonders geeignet ist, wo es auf die weitgehende Wasserbeständigkeit der mittels der Dispersion geschaffenen Verbindung oder Beschichtung ankommt und deren mechanische Eigenschaften im nassen Zustand sich deutlich von den mit konventionellen Polyvinylacetat-Dispersionen erreichbaren Werten unterscheiden. Dieses Einkomponenten-Polyvinylacetatleim oder -beschichtungsmittel soll gegenüber den Zweikomponenten Polyvinylacetat-Leimen auf

309822/1138

ORIGINAL INSPECTED

Dispersionsbasis hinsichtlich der Witterungsbeständigkeit und der Beständigkeit gegen Feuchtigkeit zumindest ebenbürtig sein oder sogar verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Einkomponenten-Polyvinylacetat-Leim oder -beschichtungsmittel, daß folgende Bestandteile in Form einer Dispersion umfaßt:

etwa	30	-	48	Gew.-%	monomeres Vinylacetat
etwa	0	-	50	Gew.-%	(bezogen auf die Menge des eingesetzten Vinylacetats) eines oder mehrerer Comonomeren, die sich mit Vinylacetat mischpolymerisieren lassen
etwa	0, 5	-	3	Gew.-%	eines Schutzkolloides und/oder eines Emulgators
etwa	50			Gew.-%	Wasser als Dispersionsmedium

Falls überhaupt ein oder mehrere Comonomere verwendet werden, so erfolgt die Verwendung vorzugsweise in einer Menge von etwa 4 bis 50, insbesondere etwa 8 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des gleichzeitig verwendeten Vinylacetats.

Zu Comonomeren, die mit dem eingesetzten Vinylacetat mischpolymerisiert werden, zählen beispielsweise Acrylsäureester, Methacrylsäureester (vorzugsweise jeweils mit 1 bis 8 C-Atomen in der Alkoholkomponente), Acrylamide, Methacrylamide, Vinylpropionate, Vinylidenchloride, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Versatidsäure und deren niedere Ester, Itaconsäure und deren niedere Ester und Vinyläther (vorzugsweise mit 1 bis 16 C-Atomen).

Die verwendeten Comonomeren können auch reaktive Gruppen, die einer Vernetzungsreaktion zugänglich sind, enthalten, z.B. Hydroxylgruppen aufweisen, wie beispielsweise Methylolacrylamid, 2-Hydroxy-propyl-methacrylat, oder CN-Gruppen, wie z.B. Acrylnitril.

309822/1138

BAD ORIGINAL

Zweckmäßig werden die Schutzkolloide in einer Menge von 1,5 bis 2,5 Gew.-% , bezogen auf die Gesamtdispersion, verwendet, vorzugsweise verwendet man etwa 2 bis 2,2 Gew.-% an Schutzkolloiden. Zu Schutzkolloiden, wie sie erfindungsmäßig eingesetzt werden können, zählen beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxyäthylzellulose, Polyvinyläther und Salze der Acryl- oder Methacrylsäure, vorzugsweise deren Alkalisalze.

Die eingesetzten Emulgatoren können nonionische, anionische oder kationische Emulgatoren verschiedener chemischer Zusammensetzung sein, wobei deren HLB-Wert * eine Mischpolymerisation der eingesetzten Monomeren erlaubt. Der CMC-Wert * (kritische Mizellenkonzentration) soll möglichst niedrig liegen, damit mit einer geringen Emulgatorenmenge gearbeitet werden kann. Derartige Emulgatoren sind einem Fachmann bekannt.

Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Dispersionen an sich bekannte Polymerisationskatalysatoren zugegeben werden. Als Katalysatoren kommen oxydierende oder reduzierende Substanzen, wie beispielsweise Eisen-II-sulfat, Chrom-II-sulfat, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxyd und dergl. in Frage. Dabei kann ein Oxydationsmittel für sich allein oder in Kombination mit einem Reduktionsmittel als Redox-Katalysatorsystem eingesetzt werden. Durch die Verwendung geeigneter Katalysatoren kann die Wasserbeständigkeit des hergestellten Klebemittels noch weiter verbessert werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion erfolgt nach an sich bekannten Verfahren der Dispersionspolymerisation. *

* Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen Band 13 - Dispersionen synthetischer Hochpolymerer Teil I, Eigenschaften, Herstellung und Prüfung von Friedrich Hülsher, 1969 (Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York)

Die an sich bereits außerordentlich gute Feuchtigkeitsbeständigkeit des erfindungsgemäßen Polyvinylacetat-Leims kann insbesondere für spezielle Anwendungsgebiete noch weiter verbessert werden. So können zur Herstellung der Dispersion außer den oben genannten Bestandteilen noch etwa 0,5 bis 5 Gew.-% kristallwasserhaltiges Aluminiumchlorid ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) hinzugefügt werden, insbesondere wenn der Leim zur Verleimung von Holz verwendet werden soll.

Bei der Herstellung von Papierleimen wird vorzugsweise zusätzlich ein für diese Anwendung üblicher Weichmacher, wie z.B. Dibutylphthalat, vorzugsweise in einer Menge von etwa 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das vorliegende Harz, verwendet.

Ferner ist es zweckmäßig, wenn ein hochsiedendes Lösungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 5,0 Gew.-%, zur besseren Verfilmung der einzelnen Kunstharzdispersionsteilchen neben den anderen Bestandteilen verwendet wird. Dadurch kann die offene Zeit des Klebstofffilms geregelt werden, ohne daß die Wasserbeständigkeit des Leimes bzw. Beschichtungsmittels beeinträchtigt wird.

Die hergestellten Dispersionen können überall dort verwendet werden, wo bei Verleimungen und Beschichtungen eine gute Feuchtigkeitsbeständigkeit und/oder eine gute Adhäsionseigenschaft im nassen Zustand erforderlich sind. Beispiele für Anwendungszwecke, bei denen der Gegenstand der vorliegenden Erfindung mit einem beträchtlichen technischen Fortschritt eingesetzt werden kann, sind Holzverleimung, Papier- und Kartonverleimung, Herstellung von Parkettleimen, Fliesenklebern und dergl., Papierherstellung und Papierbeschichtung, Appreturen für Textilien und sonstige synthetische oder mineralische Fasern und Gewebe, Industrielle Beschichtungen, beispielsweise bei der Teppichherstellung und Tapetenherstellung, Zusatz- und Bindemittel für Formkörper und Faserstoffe und dergl.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die erfindungsgemäßen Klebe- bzw. Beschichtungsmittel überraschenderweise eine hervorragende Feuchtigkeitsbeständigkeit aufweisen. Man erhält z.B. bei der Schäftverleimung von Kiefernholz nach DIN 53253 und bei der Prüfung im Zugversuch nach der Lagerungsfolge DIN 68705 Blatt 1 entsprechend AW 100, eine Festigkeit durchschnittlich von 30 kp bis 50 kp.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Aus den folgenden Bestandteilen wurde eine Polyvinylacetatdispersion in nachfolgend beschriebener Weise hergestellt.

1. 2 Gew.-Teile eines Polyvinylalkohols (Denka-Polyviol EP 130)
- 6 Gew.-Teile Versatic-Säure (Veova 10)
- 42 Gew.-Teile Vinylacetat
- 0,2 Gew.-Teile Kaliumpersulfat
- 0,2 Gew.-Teile Natriumbicarbonat
- 50 Gew.-Teile Wasser

In der rezeptmäßig vorgeschriebenen kalten Wassermenge werden unter Rühren die zwei Teile Polyvinylalkohol zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgefäß auf ca. 80 °C aufgeheizt, damit der angequollene Polyvinylalkohol vollkommen in Lösung geht. Die beiden Monomeren werden in einem separaten Gefäß gemischt. Nachdem man die wässrige Lösung auf eine Temperatur zwischen 75 und 80 °C eingestellt hat, gibt man das Kaliumpersulfat als Katalysator und die gleiche Menge Natriumbicarbonat zur Einstellung des pH-Wertes zu. Nun läßt man das Gemisch der Monomeren kontinuierlich anfänglich langsam und später mit steigender Geschwindigkeit in die Schutzkolloidlösung einlaufen, so daß die Gesamtmenge in ca. 3 Stunden zugeführt ist. Anschließend wird zur Beseitigung des Rest-

BAD ORIGINAL

309822/1138

monomeren nochmals die halbe Menge des zuvor erwähnten Katalysators zugegeben, wobei die Temperatur noch auf ca. 85 bis 90°C steigt. Sobald die Temperatur ihren Höhepunkt erreicht hat und wieder um einige Grad gefallen ist, kann man mittels Vakuum oder durch Öffnung des Mannloches den letzten Rest des Monomeren entfernen und mit der Kühlung der Dispersion beginnen.

Es wurden ein Leim- bzw. Beschichtungsmittel mit einer ausgezeichneten Feuchtigkeitsbeständigkeit erhalten.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die folgenden Bestandteile zur Herstellung der Dispersion verwendet wurden:

- 2 Gew.-Teile eines nur heißwasserlöslichen Polyvinylalkohols (fast 100 %ig hydrolysierter Polyvinylalkohol)
- 8 Gew.-Teile Versatic-Säure
- 40 Gew.-Teile Vinylacetat
- 0,2 Gew.-Teile Kaliumpersulfat
- 0,2 Gew.-Teile Natriumbicarbonat
- 50 Gew.-Teile Wasser

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 2 Gew.-Teile Vinylacetat durch die gleiche Menge an Acrylamid ersetzt wurden.

BAD ORIGINAL

309822/1138

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 1,5 Gew.-Teile des eingesetzten Vinylacetats durch die gleiche Menge an Acrylsäure ersetzt wurden.

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 1,5 Gew.-Teile des eingesetzten Vinylacetats durch die gleiche Menge an Crotonsäure ersetzt wurden.

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch ~~3 Gew.-Teile des eingesetzten Vinylacetats~~ durch die gleiche Menge an Methylolacrylamid ersetzt wurden.

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 1,7 Gew.-Teile des eingesetzten Vinylacetats durch 1,0 Gew.-

Teil Methylolacrylamid und 0,7 Gew.-Teile Acrylsäure ersetzt wurden.

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

Beispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 1,8 Gew.-Teile des eingesetzten Vinylacetats durch 1,0 Gew.-Teil Methylolacrylamid und 0,8 Gew.-Teile Crotonsäure ersetzt wurden.

Die erhaltene Polyvinylacetatdispersion zeigte als Leim- bzw. Beschichtungsmittel ähnlich gute Eigenschaften wie die von Beispiel 1.

BAD ORIGINAL

309822/1138

Patentansprüche

=====

1. Einkomponenten-Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel in Form einer Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß es folgende Bestandteile umfaßt:

etwa	30	-	48 Gew.-%	monomeres Vinylacetat
etwa	0	-	50 Gew.-%	(bezogen auf die Menge des eingesetzten Vinylacetats) eines oder mehrerer Comonomeren, die sich mit Vinylacetat mischpolymerisieren lassen
etwa	0,5	-	3 Gew.-%	eines Schutzkolloides und/oder eines Emulgators
etwa	50		Gew.-%	Wasser als Dispersionsmedium.

2. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Comonomer Acrylsäure-ester, Methacrylsäureester, Acrylamide, Methylacrylamide, Vinylpropionate, Vinylidenchloride, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Versatricsäure und deren niedere Ester, Itaconsäure und deren niedere Ester und Vinyläther enthält.
3. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Comonomer ein solches enthält, das reaktive, einer Vernetzungsreaktion zugängliche Gruppen, vorzugsweise Hydroxyl- oder Zyanogruppen enthält.
4. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als Comonomer Methylolacrylamid, 2-Hydroxy-propyl-methacrylat oder Acrylnitril enthält.

ORIGINAL INSPECTED

309822/1138

- 11 -

5. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Schutzkolloid Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Hydroxyäthylzellulose, Polyvinyläther und Salze der Acryl- oder Methacrylsäure, insbesondere deren Alkalisalze, vorzugsweise in einer Menge von ca. 1,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, enthält.
6. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Polymerisationskatalysator, vorzugsweise ein Redox-Katalysatorsystem, enthält.
7. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Katalysator Eisen-II-sulfat, Chrom-II-sulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffperoxyd enthält.
8. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich kristallwasserhaltiges Aluminiumchlorid, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew.-% enthält.
9. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich einen für Papierleime üblichen Weichmacher, insbesondere Dibutylphthalat, vorzugsweise in einer Menge von etwa 3 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das vorliegende Harz, enthält.
10. Polyvinylacetat-Leim oder -Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein hochsiedendes Lösungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis 5 Gew.-%, enthält.

309822/1138

BAD ORIGINAL